

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/000791

International filing date: 21 January 2005 (21.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-015882  
Filing date: 23 January 2004 (23.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 24 March 2005 (24.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

25.02.2005

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 4 年 1 月 2 3 日

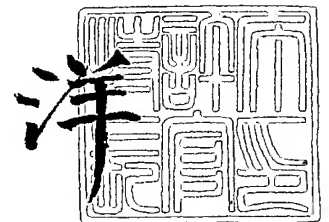
出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 1 5 8 8 2  
[ST. 10/C]: [ J P 2 0 0 4 - 0 1 5 8 8 2 ]

出 願 人  
Applicant(s): 株式会社トクヤマ  
財団法人理工学振興会

2 0 0 5 年 2 月 1 5 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 TKP0401231  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都目黒区大岡山 2 - 1 2 - 1 東京工業大学内  
    【氏名】 福山 博之  
【発明者】  
    【住所又は居所】 山口県周南市御影町 1 番 1 号 株式会社トクヤマ内  
    【氏名】 米田 武彦  
【発明者】  
    【住所又は居所】 山口県周南市御影町 1 番 1 号 株式会社トクヤマ内  
    【氏名】 有行 正男  
【特許出願人】  
    【代表出願人】  
    【識別番号】 000003182  
    【氏名又は名称】 株式会社トクヤマ  
    【代表者】 中原 茂明  
    【連絡先】 東京都渋谷区渋谷 3 丁目 3 番 1 号 株式会社トクヤマ 知的財産  
                部 電話 0 3 - 3 4 9 9 - 8 9 4 6  
【特許出願人】  
    【識別番号】 899000013  
    【氏名又は名称】 財団法人 理工学振興会  
    【代表者】 田中 郁三  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 003584  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

1 m<sup>3</sup> に含まれる酸化性ガスの合計モル数が 0.5 mmol 以下である雰囲気中で非酸化物セラミックスを当該非酸化物セラミックスの酸化開始温度より 300℃低い温度以上の温度に加熱する工程及び該工程で加熱された前記非酸化物セラミックスを酸素ガスと接触させた後、当該非酸化物セラミックスの酸化開始温度より高い温度に保持して当該非酸化物セラミックスの表面に酸化物層を形成する工程を含むことを特徴とする表面に酸化物層を有する非酸化物セラミックスの製造方法。

**【請求項 2】**

非酸化物セラミックス成形体を準備する工程、該成形体を 1 m<sup>3</sup> に含まれる酸化性ガスの合計モル数が 0.5 mmol 以下である雰囲気中で当該非酸化物セラミックスの酸化開始温度より 300℃低い温度以上の温度に加熱する工程及び該工程で加熱された成形体を酸素ガスと接触させた後、該非酸化物セラミックスの酸化開始温度より高い温度に保持して当該成形体の表面に酸化物層を形成する工程を含むことを特徴とする表面に酸化物層を有する非酸化物セラミックス成形体の製造方法。

**【請求項 3】**

1 m<sup>3</sup> に含まれる酸化性ガスの合計モル数が 0.5 mmol 以下である雰囲気中で非酸化物セラミックス粉末を該非酸化物セラミックスの酸化開始温度より 300℃低い温度以上の温度に加熱する工程及び該工程で加熱された前記非酸化物セラミックス粉末を酸素ガスと接触させた後、該非酸化物セラミックスの酸化開始温度より高い温度に保持して当該非酸化物セラミックス粉末の表面に酸化物層を形成する工程、該工程で得られた表面に酸化物層を有する非酸化物セラミックス粉末を用いてグリーン体を形成する工程、及び該グリーン体を焼成して焼結体を得る工程を含むことを特徴とする非酸化物セラミックス焼結体の製造方法。

**【請求項 4】**

金属または半金属の窒化物又は炭化物からなる非酸化物セラミックスの表面に、当該金属または半金属元素と同一の元素の酸化物からなる厚さ 0.1～100 μm の酸化物層が形成された表面に酸化物層を有する非酸化物セラミックスであって、前記酸化物層における前記非酸化物セラミックスと前記酸化物層の界面から少なくとも 20 nm の厚さの領域に空隙が実質的に存在しないことを特徴とする表面に酸化物層を有する非酸化物セラミックス。

**【請求項 5】**

分岐を有するクラックであって、当該分岐を有するクラックを互いに隣り合った分岐点間のクラックユニット及び端部からその直近の分岐点までのクラックユニットに分割した場合において、各クラックユニットの長さ及び最大幅を夫々  $l$  (nm) 及び  $w$  (nm) としたときに、 $w$  が 20 nm 以上であり  $l$  が 500 nm 以上であり且つ  $w/l$  が 0.02 以上となるクラックユニットを有する分岐を有するクラックが、前記酸化物層の表面に実質的に存在しないことを特徴とする請求項 4 に記載の表面に酸化物層を有する非酸化物セラミックス。

**【請求項 6】**

非酸化物セラミックスが窒化アルミニウム焼結体からなり、酸化物層が実質的に多結晶  $\alpha$ -アルミナからなる請求項 4 又は 5 に記載の表面に酸化物層を有する非酸化物セラミックス。

**【請求項 7】**

請求項 1 に記載の方法で製造される表面に酸化物層を有する非酸化物セラミックス。

**【請求項 8】**

請求項 2 に記載の方法で製造される表面に酸化物層を有する非酸化物セラミックス成形体。

**【請求項 9】**

請求項 3 に記載の方法で製造される非酸化物セラミックス焼結体。



## 【書類名】 明細書

【発明の名称】 表面に酸化物層を有する非酸化物セラミックス及びその製造方法

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、窒化アルミニウムや窒化珪素等の非酸化物セラミックスの表面にそれぞれ酸化アルミニウムや酸化珪素等の酸化物層が形成された表面に酸化物層を有する非酸化物セラミックスおよびその製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

窒化アルミニウムや窒化珪素等の非酸化物セラミックスは、高い熱伝導性又は高い耐熱衝撃性等の優れた特徴を有しており、電子回路基板、自動車用エンジン部材等様々な分野に使用されている。

## 【0003】

これら非酸化物セラミックスにおいては、その特徴を更に高めるため、或いはその欠点を補うために表面に酸化層を形成することが行なわれている。たとえば、窒化アルミニウムについては、回路基板として用いる際の金属層との接着性を改良するため或いはアルカリ性溶液で洗浄を行なう際の耐性や耐水性を向上させるために窒化アルミニウム焼結体基板を大気中等の酸化性雰囲気中で加熱して表面に酸化アルミニウム層を形成する技術が知られている（特許文献1～3及び非特許文献1参照）。また、窒化珪素においては、窒化珪素焼結体からなる部材の高強度化のためにその表面を酸化してクリストバライトを含む層を形成する技術が知られている（特許文献4参照）。

## 【0004】

【特許文献1】 特開平10-152384号公報

【特許文献2】 特開平6-116071号公報

【特許文献3】 特開昭62-123071号公報

【特許文献4】 特開昭62-252388号公報

【非特許文献1】 ペトラ クルーグーウェイス等, 「パワーハイブリッド用窒化アルミニウム基板の直接接合銅メタライゼーション」, マテリアルズリサーチ学会シンポジウムプロシーディング, 1985年, 第40巻, p. 399-404 (Petra Kluge-Weiss and Jens Gobrecht, "DIRECTLY BONDED COPPER METALLIZATION OF AlN SUBSTRATES FOR POWER HYBRIDS", Materials Research Society, Symp. Proc., vol.40, p.399-404, 1985)

## 【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

しかしながら、非酸化物セラミックス、例えば代表的な窒化物セラミックスである窒化アルミニウムの表面に従来の方法で酸化膜を形成した場合、形成された酸化膜には比較的幅が広く枝分かれの多いクラックが数多く発生し、酸化膜形成による高性能化或いは高機能化が十分に実現されていないことが判明した。そこで、本発明は、このようなクラックを発生させることなく非酸化物セラミックスの表面に酸化物層を形成する方法を提供し、より高性能化・高機能化された非酸化物セラミックスを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

## 【0006】

本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意検討を行なった。その結果、窒化アルミニウム焼結体を酸化処理するに際し、酸化性ガス雰囲気中で窒化物セラミックスを昇温・加熱する従来の酸化法と異なり、窒化アルミニウムの酸化反応が急激に開始される温度（反応開始温度）に達するまでは酸化性ガスを含まない雰囲気中で窒化アルミニウム焼結体を加熱し、反応開始温度に達した時点ではじめて窒化アルミニウム焼結体と酸化性ガスとを接触させて酸化を行なった場合には、上記したような特徴的なクラックの発生を抑制でき、窒化アルミニウム焼結体の耐水性を大幅に向上させることができるという知見を得るに至

った。

#### 【0007】

このような優れた効果が得られるのは、従来の酸化法では昇温過程において酸素が窒化アルミニウム中に固溶し、基材温度が酸化反応の反応開始温度に達すると固溶していた酸素が一気に反応するため下地と酸化層との格子定数の違い等に起因する急激な応力発生によって酸化層に前記したようなクラックが発生してしまうのに対し、上記の新しい酸化法では昇温中に酸素の固溶は起こらず、基材の酸化反応は反応開始温度に達し酸素と接触してから始まり、酸素の拡散律速で徐々に進行するので上記のようなクラックが発生しないためである。なお、この新酸化法で酸化膜を形成した場合、形成される膜厚が厚くなるとクラックが発生することもあるが、このときに発生するクラックは、幅が小さく枝分かれも少ないものであり、その数（単位面積当たりのクラック数）も従来法におけるクラックのそれと比べてはるかに少ない。

#### 【0008】

このような作用機構の正当性は、以下に説明する窒化アルミニウムを酸素ガス雰囲気中で加熱して酸化したときの酸化挙動からも支持される。即ち、図1は、窒化アルミニウムを酸素雰囲気中で75℃/分の昇温速度で加熱したときの反応率の経時変化を示したものであり、上段のグラフでは横軸に時間（秒）を、縦軸に熱重量分析による反応率（%）及び昇温パターンに対応する温度（K）をとっており、下段のグラフでは横軸に時間（秒）を、縦軸に示差熱分析により測定された発熱量を示すDTA（ $\Delta E/mV$ ）及び昇温パターンに対応する温度（K）をとっている。図1に示されるように、窒化アルミニウムを加熱していくと（I期）、室温から1100℃（1373 K）までは、酸素を固溶するだけで、酸化は殆ど生じないが、温度が約1100℃に達すると、固溶していた酸素が一気に反応して $Al_2O_3$ （ $\alpha$ -アルミナ）に変化することにより、急激な重量の増加をもたらすと共に、大きな発熱が生じる。そして、このような急激な反応が収まるとその後の反応は緩やかに進行する（III期）。これに対し新酸化法では、I期に相当する酸素の固溶過程がないため、II期の急激な反応が起こらず始からIII期の穏やかな反応が起こる。なお、このような酸化機構は、窒化アルミニウムに限らず、その他の窒化物セラミックスや炭化物セラミックス等の非酸化物系セラミックスにおいても適用される。

#### 【0009】

上記新酸化法により高品位の酸化膜が得られることから、該方法で表面に酸化物を形成した非酸化物セラミックス基板をメタライズした場合には金属層の密着強度が向上することが期待される。実際に本発明者等が上記方法で酸化物層を形成した基板に厚膜法により金属層を形成し、剥離試験によりその密着強度を測定したところ、その強度は従来の酸化法で酸化物層を形成した基板を用いた場合よりも有意に高いことが確認された。しかしながら、その向上効果は必ずしも満足の行くものではなく、剥離モードも金属層－酸化物層間又は非酸化物セラミックス－酸化物層間であった。本発明者等は、剥離試験において非酸化物セラミックス－酸化物層間の剥離が起こるのは両者の界面に何らかの欠陥があるためであり、理想的な酸化膜形成ができれば非酸化物セラミックスと酸化物層間の接合強度をより高いものとすることができるのではないかと考え、上記方法の条件について更に検討を行なった。

#### 【0010】

その結果、加熱処理前に非酸化物セラミックスを導入した炉内を真空脱気するというデイーガス（degas）処理をしてから超高純度不活性ガスを導入して加熱を開始することにより、非酸化物セラミックスや炉材から放出されるガスの影響を可及的に排除して非酸化物セラミックス基材を加熱する際の雰囲気中に含まれる水分及び酸素の濃度を高度に制御した場合には、得られる酸化処理基板の金属接着性が更に向上し、上記と同様にして剥離試験を行った場合の剥離モードが非酸化物セラミックス内（非酸化物セラミックスの内部破壊による剥離）となることを見出した。そして更に、このようにして酸化した基板の酸化物層について詳細に分析した結果、前記したような特徴的なクラックが見られないというマクロ構造的な特徴を有することに加えて、非酸化物セラミックス基材との界面近傍の

領域に空隙が全く見られないというマイクロ構造的な特徴を有することを突き止め、本発明を完成するに至った。なお、後述する比較例に示される様に、従来酸化法を採用した場合や前記新酸化法において加熱時の雰囲気中に含まれる水分や酸素等の酸化性ガスの濃度を高度に制御しない場合には非酸化物セラミックスとの界面近傍の酸化物層に空隙が発生する。

#### 【0011】

即ち、第一の本発明は、 $1\text{ m}^3$  に含まれる酸化性ガスの合計モル数が  $0.5\text{ mmol}$  以下である雰囲気中で非酸化物セラミックスを当該非酸化物セラミックスの酸化開始温度より  $300^\circ\text{C}$  低い温度以上の温度に加熱する工程及び該工程で加熱された前記非酸化物セラミックスを酸素ガスと接触させた後、当該非酸化物セラミックスの酸化開始温度より高い温度に保持して当該非酸化物セラミックスの表面に酸化物層を形成する工程を含むことを特徴とする表面に酸化物層を有する非酸化物セラミックスの製造方法である。

#### 【0012】

また、第二の本発明は、金属または半金属の窒化物又は炭素化物からなる非酸化物セラミックスの表面に、当該金属または半金属元素と同一の元素の酸化物からなる厚さ  $0.1 \sim 100\text{ }\mu\text{m}$  の酸化物層が形成された表面に酸化物層を有する非酸化物セラミックスであって、前記酸化物層における前記非酸化物セラミックスと前記酸化物層の界面から少なくとも  $20\text{ nm}$  の厚さの領域に空隙が実質的に存在しないことを特徴とする表面に酸化物層を有する非酸化物セラミックスである。

#### 【発明の効果】

#### 【0013】

本発明の方法によれば、窒化アルミニウムや窒化珪素等の窒化物系セラミックス、炭化珪素等の炭化物系セラミックスなどの非酸化物セラミックスの表面に非常に高品位な酸化膜を形成することができ、従来法で酸化した場合と比べて酸化膜の形成によりもたらせる様々な効果、例えば耐水性や耐薬品性の向上、耐プラズマ性の向上、機械的強度の向上、金属に対する密着性の向上といった効果をより高いものとして行うことができ、更にその信頼性や耐久性も高くすることができる。特に、本発明の方法で製造される「表面に酸化物層を有する非酸化物セラミックス」は、その酸化層が、従来法で形成された酸化膜で観測される分岐の多い特徴的なクラックを実質的に含まないばかりでなく非酸化物セラミックス基材との界面近傍に空隙が実質的に存在しないという構造的な特徴を有するため、非酸化物セラミックス基材と酸化物層との密着強度が非常に高い。このため、該非酸化物セラミックスを電子回路基板や構造用部材として用い、メタライズした場合には基板とメタライズ層（金属層）との密着強度が非常に高いものとなる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0014】

本発明の製造方法では、先ず非酸化物セラミックス（以下、単に被処理セラミックスともいう）を、 $1\text{ m}^3$  に含まれる酸化性ガスの合計モル数が  $0.5\text{ mmol}$  以下である雰囲気中で当該非酸化物セラミックスの酸化開始温度より  $300^\circ\text{C}$  低い温度以上の温度に加熱する。ここで、酸化性ガスとは酸素ガス、水蒸気、二酸化炭素ガス、一酸化炭素ガス等の非酸化物セラミックスを酸化する能力を有するガスを意味する。加熱時の雰囲気を大気等の酸化性ガスを多く含む雰囲気とした場合には、加熱時に被処理セラミックス中に酸化性ガス又は酸化性ガスに由来する酸素が固溶してしまい、酸化反応時に前記したような特徴的なクラック、より具体的には「分岐を有するクラックであって、当該分岐を有するクラックを互いに隣り合った分岐点間のクラックユニット及び端部からその直近の分岐点までのクラックユニットに分割した場合において、各クラックユニットの長さ及び最大幅をそれぞれ  $l$  (nm) 及び  $w$  (nm) としたときに、 $w$  が  $20\text{ nm}$  以上であり  $l$  が  $500\text{ nm}$  以上であり且つ  $w/l$  が  $0.02$  以上となるクラックユニットを有する分岐を有するクラック」（以下、特定クラックともいう。）の発生が避けられない。加熱時の雰囲気を窒素ガス等の不活性ガス雰囲気とすることにより、上記特定クラックの発生を抑止することができるが、不活性ガス中に含まれる酸化性ガスの合計濃度が  $0.5\text{ mmol/m}^3$  ( $0.00$



112 vol. %) を超える場合には、酸化物層の非酸化物セラミックスとの界面近傍に空隙が形成されてしまい、非酸化物セラミックスと酸化物層との密着強度を高くすることができない。効果の観点から、加熱時の雰囲気中に含まれる酸化性ガスの合計濃度、特に酸素及び水蒸気の合計濃度は  $0.1 \text{ mmol/m}^3$  以下、特に  $0.01 \text{ mmol/m}^3$  以下であるのが好適である。

#### 【0015】

ここで、加熱時の雰囲気とは炉内の実際の雰囲気の意味し、昇温・加熱時に炉壁や被処理物となる非酸化物セラミックスから放出されるガスの影響が加味されたものである。例えば高純度不活性ガスを流通させて昇温・加熱する場合においても、予めデীগス (degas) 処理を行なわない場合には昇温・加熱時に炉壁や被処理セラミックスから酸素や水蒸気が放出されるので不活性ガス純度は低下し、加熱時の雰囲気ガスの組成は導入したガスの組成とは同じにはならない。この場合、加熱時の雰囲気ガスの組成は炉から流出したガスを分析することにより確認することができる。なお、本発明において、加熱開始してから被処理セラミックスの温度がさほど高くない間は雰囲気制御を厳密に行なう必要はないが、少なくとも被処理セラミックスの温度が  $100^\circ\text{C}$  以上、より好ましくは  $200^\circ\text{C}$  以上となる加熱過程における雰囲気は、酸化性ガスの合計濃度、特に酸素分子と水分子との合計濃度が上記した範囲となるように管理する必要がある。

#### 【0016】

本発明において、酸化膜が形成される非酸化物セラミックス (被処理セラミックス) としては、金属又は半金属の窒化物又は炭化物で融点若しくは分解温度が酸化開始温度以上のものであれば特に限定されず、公知の窒化物又は炭化物を使用することができる。本発明で好適に使用できる非酸化物セラミックスを具体的に例示すれば、窒化アルミニウム、窒化珪素、窒化ホウ素等の窒化物系セラミックス、炭化珪素、炭化チタン、炭化ジルコニウム等の炭化物系セラミックスを挙げることができる。これらの中でも工業的有用性が高いという理由から窒化アルミニウム又は窒化珪素を使用するのが好適である。なお、本発明で使用する非酸化物セラミックスは、単結晶或いは多結晶等の結晶性のもの、アモルファス、又は結晶相とアモルファス層が混在するもの、さらには焼結助剤および必要に応じて他の添加剤を添加して非酸化物セラミックス粉末を焼結した焼結体等が使用できる。また、その形状や大きさ等も特に限定されず、板状や異形等の任意の形状に加工された形成体、粉末、薄膜等が使用できる。本発明においては、有用性が高く、安価で入手も容易で、本発明の効果も高いという理由から、被処理セラミックスとしては、窒化アルミニウム或いは窒化珪素の粉末又は予め任意の所定の形状に成形された窒化アルミニウム或いは窒化珪素の焼結体を使用するのが好適である。

#### 【0017】

たとえば、非酸化物セラミックスが窒化アルミニウム焼結体である場合には、窒化アルミニウム粉末にイットリア、カルシア、硝酸カルシウム及び炭酸バリウムからなる群より選ばれる少なくとも1種の添加剤を添加して定法により所定の形状に成形した後に焼結したもの及びこれを更に加工したものが好適に使用できる。また、非酸化物セラミックスが窒化珪素焼結体である場合には、窒化珪素粉末に酸化マグネシウム、酸化第二クロム、アルミナ、イットリア、ジルコニア、窒化アルミニウム、炭化珪素、ホウ素及び窒化ホウ素からなる群より選ばれる少なくとも1種の添加剤を添加して定法により所定の形状に成形した後に焼結したもの及びこれを更に加工したものが好適に使用できる。

#### 【0018】

本発明において、被処理セラミックスが粉末以外の成形体である場合には、表面の粗面化や研磨等の前処理を行うこともできる。粗面化処理としてはアルカリ性水溶液によるエッチング、サンドブラスト等が挙げられる。また研磨処理としては砥粒を用いた研磨、電解インプロセスドレッシング研削法による研磨等を挙げることができる。また、形成される酸化物層を構成する酸化物 (例えばアルミニウム酸化物や珪素酸化物) の焼結助剤となるような物質或いはその前駆体物質を予め被処理セラミックスの表面に付着させておいてもよい。このような物質としては  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$  等を挙

げることができる。

#### 【0019】

前記被処理セラミックスを  $1\text{ m}^3$  に含まれる酸化性ガスの合計モル数が  $0.5\text{ mmol}$  以下である雰囲気中で被処理セラミックスの酸化開始温度より  $300^\circ\text{C}$  低い温度以上の温度に加熱する方法は特に限定されないが、前記した様に炉内を高純度不活性ガスで置換しても予めディーガス (degas) 処理を行わない場合には昇温・加熱時に炉壁や被処理セラミックスから酸素や水蒸気が放出されるため、通常は上記条件を満足することができない。このため、ディーガス (degas) 処理を行なった後に炉内を純度  $99.999\%$  以上、より好ましくは  $99.9999\%$  以上、最も好ましくは  $99.99995\%$  以上の高純度不活性ガスで十分に置換してから当該不活性ガスの流通下で加熱するか又は加熱時の炉内の圧力を常に  $100\text{ Pa}$  以下、好ましくは  $40\text{ Pa}$  以下、最も好ましくは  $20\text{ Pa}$  以下の圧力に保って加熱するのが好適である。ディーガス (degas) 処理の方法は、表面に吸着している若しくは内部に吸収されているガスを脱離させることができる方法であれば特に限定されず、室温～ $100^\circ\text{C}$  の範囲で、ガスの脱離がなくなるまで減圧下で脱気するのが好適である。脱気時の減圧度 (炉内の圧力) は特に限定されないが、 $100\text{ Pa}$  以下、特に  $20\text{ Pa}$  以下であるのが好適であり、 $1\text{ Pa}$  以下とするのが最も好ましい。

#### 【0020】

なお、本発明の製法においては、被処理セラミックスの酸化が開始されるまでは被処理セラミックス中に酸化性ガス又は酸化性ガスに由来する酸素を実質的に拡散させないことが重要である。このためには酸化反応開始温度までは上記のような雰囲気中で加熱するのが好ましいが、少なくとも被処理セラミックスの酸化開始温度より  $300^\circ\text{C}$  低い温度に加熱した場合には、系内 (炉内) に酸素ガスを導入しても昇温速度を制御することにより (実用的に制御可能な昇温速度の範囲、例えば  $10\sim80^\circ\text{C}/\text{分}$ 、好ましくは  $30\sim50^\circ\text{C}/\text{分}$  で昇温しても) 問題となるような酸素の拡散を起さず、且つ被処理セラミックスに大きなダメージを与えることなく酸化反応開始温度まで昇温することが可能である。加熱温度が被処理セラミックスの酸化開始温度より  $300^\circ\text{C}$  を超えて低い温度である場合、酸化物層の形成に悪影響を及ぼす酸素等の拡散を起すことなく被処理セラミックスを酸化開始温度に昇温するためには昇温速度を速くしなければならず、被処理セラミックスの形状によってはそのような速い昇温速度で昇温した場合には変形したりクラックが発生したりするという問題が生じる。用いる炉の性能や被処理物セラミックスの形状にもよるが、被処理セラミックスは前記雰囲気中で被処理セラミックスの酸化開始温度より  $100^\circ\text{C}$  低い温度以上の温度、特に被処理セラミックスの酸化開始温度以上の温度に加熱するのが好適である。ここで酸化開始温度とは、酸化性ガス雰囲気下で被処理セラミックスを加熱した場合に急激な酸化反応が開始される温度を意味し、本発明では、反応圧力下に酸素雰囲気中で被処理セラミックスを  $1\sim100^\circ\text{C}/\text{分}$ 、好ましくは  $75^\circ\text{C}/\text{分}$  の昇温速度で加熱したとき、被処理セラミックの酸化反応率が臨界的 (critical) に変化する温度をいう。該酸化開始温度は上記条件で被処理セラミックスを加熱する際の熱重量分析結果において急激な重量変化を開始する温度又は示差熱分析結果において急激な発熱を開始する温度として容易に特定することができる。例えば窒化アルミニウムの大気圧下における酸化開始温度は、図1に示される様に  $1100^\circ\text{C}$  である。

#### 【0021】

本発明の製造方法では、上記のようにして  $1\text{ m}^3$  に含まれる酸化性ガスの合計モル数が  $0.5\text{ mmol}$  以下である雰囲気中で被処理セラミックスの酸化開始温度より  $300^\circ\text{C}$  低い温度以上の温度に加熱された被処理セラミックスを酸素ガスと接触させた後、当該被処理セラミックスの酸化開始温度より高い温度に保持して当該被処理セラミックス基材の表面を酸化して酸化物層を形成する (該工程を酸化工程ともいう。)。ここで、所定の温度に加熱された被処理セラミックスを酸素ガスと接触させる方法は特に限定されず、被処理セラミックスの温度をモニターし、その温度が所定の温度に達したことを確認した後に炉内に酸素ガス又は酸素ガスを含むガスを導入した後、これらガスの存在下で被処理セラミックスを酸化開始温度以上の温度に保持すればよい。被処理セラミックスと酸素ガスとの

接触を開始する温度は被処理セラミックスの酸化開始温度より300℃低い温度以上の温度であれば、良好な酸化物層を形成することができるが、より確実に良好な酸化物層が得られるという理由から、被処理セラミックスの酸化開始温度より100℃低い温度以上の温度、特に被処理セラミックスの酸化開始温度以上の温度であるのが好適である。

#### 【0022】

上記酸化工程で被処理物セラミックスを酸化するために使用する酸素ガス又は酸素ガスを含むガス（以下酸化用ガスともいう。）としては、得られる酸化層に欠陥が少ないという観点から露点が-50℃以下のガスを使用するのが好適であり、-70℃以下の露点を有するものを使用するのが最も好ましい。たとえば、超高純度酸素ガス、超高純度酸素ガスを超高純度不活性ガスで希釈した混合ガス、脱水処理した空気等が好適に使用できる。酸化用ガス中の酸素ガス濃度は、酸化物層の形成速度に影響を与え、一般に酸素濃度が高いほど酸化物層の形成速度は速くなる。このため、効率の観点から酸化用ガスとしては酸素濃度が50vol.%以上、特に99vol.%以上のものを用いるのが好適である。

#### 【0023】

酸化工程においては、被処理物セラミックスを酸化開始温度以上の温度で酸化用ガスと接触させる必要があるが、酸化温度が高すぎる場合にはエネルギーコストが高くなるばかりでなく酸化物層の厚さの制御が困難となるので酸化開始温度より500℃高い温度以下、特に酸化開始温度より300℃高い温度以下とするのが好適である。また、酸化時間は、使用する酸化用ガスの酸素濃度、酸化温度及び得ようとする酸化物層の厚さに応じて適宜決定すればよい。例えば厚さ1000～3000nmの $\alpha$ -アルミナ層を有する窒化アルミニウムを得るためには、通常0.5～50時間酸化開始温度より高い温度で保持すればよい。なお、酸化工程で形成される酸化物層は被処理物セラミックスである非酸化物セラミックスの構成成分である金属又は半金属の酸化物からなるが、該酸化物層には被処理物セラミックスの種類に応じて窒素や炭素が固溶していてもよい。

上記酸化処理終了後は、酸化処理された非酸化物セラミックスを冷却して炉内から取り出せばよい。また、冷却時に非酸化物セラミックスや酸化物層が損傷しないように徐冷するのが好適である。

#### 【0024】

このような本発明の製造方法により得られる表面に酸化物層を有する非酸化物セラミックスは、非酸化物セラミックスと酸化物層の界面近傍の酸化物層に空隙若しくは気泡が実質的に存在せず非酸化物セラミックス層と酸化物層との密着強度が非常に高いという特徴を有する。本発明の製造方法により得られる表面に酸化物層を有する非酸化物セラミックスにおいて、その酸化物層の非酸化物セラミックスとの界面近傍における空隙若しくは気泡が実質的に存在しない領域（以下、空隙非存在領域ともいう。）は、界面からある厚さをもって酸化層の全面に広がる層状の領域であり、その厚さは酸化物層全体の層厚によらず、20～100nmの厚さである。ここで空隙若しくは気泡が実質的に存在しないとは、上記空隙非存在領域における空隙率（該領域の全体に占める空隙の体積の割合）が5%以下、好ましくは3%以下、特に好ましくは1%以下であることを意味する。上記空隙非存在領域以外の酸化物層領域、特に表層近傍を除く領域には径が50～100nm程度の大きさの空隙が多く見られるのに対し、該空隙非存在領域ではそのような空隙が殆ど見られず、空隙があったとしてもその径が5nm以下、好ましくは1nm以下のものが殆どである。なお、酸化物層の表層部分については、酸化物層の厚さが厚くなると、空隙が減少し、径が大きくなる傾向が見られる。

#### 【0025】

空隙非存在領域の存在は、試料の断面を透過型電子顕微鏡（TEM）観察することにより確認することができる。この場合、空隙は、TEM写真において白い若しくは薄い色のゆがんだ楕円状（場合によっては多角形の形状に見えることもある）の模様として観察されるが、観察試料の厚さが不均一である場合には判別が困難である。このため、TEM観察を行なう場合の試料の厚さは50～100nmの範囲で均一な厚さとする必要がある。このような試料の作成は、次のようにして行なうことができる。即ち、TEM観察用の試

料作製に広く用いられている集束イオンビーム (FIB) 装置において、加速したガリウムイオンで試料の研削を行い、試料表面から見て横幅  $10 \sim 20 \mu\text{m}$ 、縦  $50 \sim 100 \text{ nm}$  の領域を残すように周囲を研削する。研削領域の確認は、ガリウムイオンを照射した際に試料から発生する二次電子を検出して像を取得する走査型イオン顕微鏡 (SIM) により可能である。一般的に SIM は FIB 装置に付随しており、この SIM 観察によって正確に研削領域を確認することができ、TEM 観察を行なう場合の試料の厚さを  $50 \sim 100 \text{ nm}$  の範囲で均一な厚さとすることが可能になる。

#### 【0026】

また、本発明の製造方法により得られる表面に酸化物層を有する非酸化物セラミックスは、表面に形成される酸化物層には前記したような特定クラック、即ち、「分岐を有するクラックであって、当該分岐を有するクラックを互いに隣り合った分岐点間のクラックユニット及び端部からその直近の分岐点までのクラックユニットに分割した場合において、各クラックユニットの長さ及び最大幅を夫々  $l \text{ (nm)}$  及び  $w \text{ (nm)}$  としたときに、 $w$  が  $20 \text{ nm}$  以上であり  $l$  が  $500 \text{ nm}$  以上であり且つ  $w/l$  が  $0.02$  以上となるクラックユニットを有する分岐を有するクラック」が実質的に存在しないという特徴も有する。

#### 【0027】

上記特定クラックについて図を用いて更に詳しく説明すると、例えば分岐を有するクラック 1 が図 2 に示される様な形状を有する場合、 $2a \sim 2e$  が各クラックユニットとなる。そして各クラックユニットについて  $l$ 、 $w$  及び  $w/l$  を求めたとき、 $w$  が  $20 \text{ nm}$  以上であり  $l$  が  $500 \text{ nm}$  以上であり且つ  $w/l$  が  $0.02$  以上、好ましくは  $0.01$  以上となるクラックユニットが 1 つでも存在する場合には、この分岐を有するクラック 1 は特定クラックとなる。また、 $w/l$  が  $0.02$  以上、好ましくは  $0.01$  以上のクラックユニットが全く存在しない場合にはその分岐を有するクラック 1 は特定クラックとはならない。このような特定クラックが存在しないことは酸化物層の表面を走査型電子顕微鏡で観察することにより確認することができる。なお、特定クラックが実質的に存在しないとは、一つの試料について任意の視野 (半径  $30000 \text{ nm}$  の視野)  $10$  箇所、好ましくは  $50$  箇所を観察したときに観察される特定クラックの数が、1 視野当たりの平均で  $0.2$  以下、好ましくは  $0.1$  以下、最も好ましくは  $0.05$  以下であることを意味する。但し、下地の非酸化物セラミックスの形状を反映し、或いは酸化膜の成長の仕方によって酸化膜の表面に凹凸ができることはしばしばあるが、このような場合に観測される凹部はクラックではなく、本発明に言うクラックとは、酸化物層の少なくとも表層部を不連続に切断する割れを意味する。

#### 【0028】

本発明の製法で得られる表面に酸化物層を有する非酸化物セラミックスは、上記したような良好な酸化物層を有するため、酸化物層を形成することにより期待される効果を十分に発揮することが可能であり、様々な用途に好適に使用できる。たとえば、 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好適には  $1 \sim 50 \mu\text{m}$  の酸化物層を有する窒化物セラミックス (特に窒化珪素) からなる、自動車エンジン部材等の構造材料は、従来酸化法により酸化膜を形成したものよりもより強度が高く、その耐久性も高いものとなる。また、 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好適には  $1 \sim 10 \mu\text{m}$  の酸化物層を有する窒化物セラミックス (特に窒化アルミニウム) からなる電子回路用基板は、その表面に金属層を形成したときに金属層の密着強度が非常に高いものとなる。さらに、本発明の製造方法で得られる表面に酸化物層を有する窒化物セラミックス粉末を用いてグリーン体を形成し、得られたグリーン体を焼成することにより得られる焼結体も従来酸化法で酸化膜を形成した窒化物セラミックス粉末を用いた場合よりも、その強度や耐水性が高いものとなる。

#### 【0029】

以下、実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 【0030】

##### 実施例 1

長さ50.8mm、幅50.8mm、厚さ0.635mmの板状で、表面粗さRaが0.05 $\mu$ m以下である窒化アルミニウム基板（株式会社トクヤマ製SH15）を内径75mm、長さ1100mmのムライトセラミックスを炉心管とする高温雰囲気炉（株式会社モトヤマ製スーパーバーン改造型）内に導入し、炉内をロータリー真空ポンプにて50Pa以下に減圧した後、窒素ガス（純度99.99995%、露点-80℃）で復圧置換え、流速2（1/分）の窒素流通下で1200℃まで昇温した（昇温速度：3.3℃/分）。基板付近温度が1200℃に達したのを確認してから窒素ガスの流通を停止し、代わりに酸素ガス（純度99.999%、露点-80℃）を流速1（1/分）で流通させ、そのまま1時間保持して窒化アルミニウム基板の表面を酸化した。酸化終了後室温まで冷却し、本発明の表面酸化窒化アルミニウム基板を得た（降温速度3.3℃/分）。

#### 【0031】

昇温開始と同時に炉から排出されるガスをガスクロマトグラフ（島津製作所製パーソナルガスクロマトグラフGC-8A、検出器：TCD、カラム：ジーエルサイエンス株式会社製SUS3 $\phi$ ×2m、充填剤モレキュラーシーブ13X-S 60/80）に導入し、ガス成分を経時的に分析した。昇温時にはいずれの温度領域においても窒素以外の成分は検出されなかった。酸素を流通させ始めてから10分経過したところで排ガスを分析したところ、流通ガスである酸素の他、反応過程で生成したと考えられる窒素が検出された。窒素のピークは酸素流通開始後が最も高く、温度保持時間が経過するにつれてやや減少した。

#### 【0032】

得られた表面酸化窒化アルミニウム基板（試料）について、X線回折（XRD）、走査型電子顕微鏡（SEM）及び透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて分析を行った。各種分析の詳細を以下に示す。

#### 【0033】

〔XRDによる反応生成物の同定〕

該試料についてX線回折装置（理学電機株式会社製X線回折装置RINT1200）を用いてXRD測定を行ったところ、その回折パターンから該試料の酸化物層は $\alpha$ -アルミナであることが確認された。なお測定は、入射X線Cu-K $\alpha$ 線、管電圧40kV、管電流40mA、受光スリット0.15mm、モノクロ受光スリット0.60mmで行った。

#### 【0034】

〔SEMによる表面観察〕

該試料をダイヤモンドカッターにて5mm×5mmに切断した後、酸化面を上にして観察用試料台にカーボンテープを用いて固定した。これをイオンスパッタリング装置（日本電子株式会社製マグネトロンスパッタリング装置JUC-5000）を用いてPtコーティングし、FE-SEM（日本電子株式会社製フィールドエミッション走査電子顕微鏡JSM-6400）にて該試料表面の観察を行った。観察は加速電圧15kV、プローブ電流5×10<sup>-11</sup>A、エミッション電流8 $\mu$ A、倍率10,000倍で行い、任意の視野を50視野観察し、同箇所を写真撮影した。典型的な写真を図3に、そのイラストを図4に示す。図3に示される様に、酸化物層の表面には隆起による筋状の模様は観察されたがクラックは観察されなかった。なお、任意の視野（半径30000nmの視野）50箇所の何れの視野においても特定クラックは観測されなかった。また、試料の破断面のSEM観察により酸化物層の厚さを求めたところ、その厚さは平均で900nmであった。

#### 【0035】

〔TEMによる酸化物層の断面観察〕

FEI社製電界放射型透過型電子顕微鏡（TECNAI F20）にて、加速電圧200kV、スポットサイズ1、Gun Lens1、対物絞り100 $\mu$ mで観察した。観察倍率は50000倍にて酸化物層と窒化物セラミックスの界面付近の観察を行い、同箇所を写真撮影した。典型的な写真を図5に、そのイラストを図6に示す。図5に示される様に、酸化物層には楕円状の気泡（若しくは空隙）が観測されたが、酸化物層の下地との界面近傍には平均厚さ48nmの「気泡が実質的に存在しない領域（層）」が確認された。な

お、試料の作成は以下に示す方法で行なった。

#### 【0036】

〔TEMによる酸化膜の断面観察のための試料作製〕

株式会社ディスコ製ダイシング装置 (DAD320) を用いて試料を試料表面から見て横1mm、縦50 $\mu$ mの直方体の形状に切断し、エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製集束イオンビーム装置 (SMI2200) にて、断面観察のための加工を行った。加速電圧は全て30kVで行った。走査型イオン顕微鏡 (SIM) で直方体状の試料表面を観察しながら、縦50 $\mu$ mを70nmになるまで周囲を研削した。研削する横幅は任意であるが、今回は20 $\mu$ mとした。研削する深さは、試料断面のSIM観察で酸化物層全体と窒化物セラミックの一部 (約1 $\mu$ m) が観察できる深さに設定した。

#### 【0037】

##### 実施例2

長さ50.8mm、幅50.8mm、厚さ0.635mmの板状で、表面粗さRaが0.05 $\mu$ m以下である窒化アルミニウム基板 (株式会社トクヤマ製SH15) を実施例1と同装置を用い、保持時間を10時間に変更する以外は全て実施例1と同じ条件で酸化し、本発明の表面酸化窒化アルミニウム基板を得た。得られた表面酸化窒化アルミニウム基板 (試料) について、実施例1と同様にX線回折 (XRD)、走査型電子顕微鏡 (SEM) 及び透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて分析を行った。その結果、XRD測定の回折パターンから該試料の酸化物層は $\alpha$ -アルミナであることが確認された。また、SEMによる表面観察結果を図7 (写真) および図8 (図7のイラスト) に、TEMによる酸化物層の断面観察結果を図9 (写真) および図10 (図9のイラスト) に示す。図7に示される様に、酸化物層の表面には隆起による筋状の模様は観察されたがクラックは観察されなかった。また、任意の視野 (半径30000nmの視野) 50箇所について同様の観察をしたが、何れの視野においても特定クラックは観測されなかった。また、図9に示される様に、酸化物層には楕円状の気泡 (若しくは空隙) が観測されたが、酸化物層の下地との界面近傍には平均厚さ60nmの「気泡が実質的に存在しない領域 (層)」が確認された。なお、酸化物層の厚さは平均で3600nmであった。

#### 【0038】

##### 実施例3

長さ25.4mm、幅25.4mm、厚さ0.635mmの板状で、表面粗さRaが0.1 $\mu$ m以下である窒化珪素基板 (電気化学工業株式会社製デンカSNプレート) を実施例1と同装置を用い1400 $^{\circ}$ Cにて24時間酸化し、本発明の表面酸化窒化珪素基板を得た。このとき、昇温開始と同時に炉から排出されるガスを実施例1と同装置を用いガス成分を経時的に分析した。昇温時にはいずれの温度領域においても窒素以外の成分は検出されなかった。酸素を流通させ始めてから10分経過したところで排ガスを分析したところ、流通ガスである酸素の他、反応過程で生成したと考えられる窒素が検出された。窒素のピークは酸素流通開始後が最も高く、温度保持時間が経過するにつれてやや減少した。

#### 【0039】

得られた表面酸化窒化珪素基板 (試料) について、実施例1と同装置、同測定条件でXRD測定を行ったところ、その回折パターンから該試料の酸化物層はクリストバライトであることが確認された。また該試料表面を実施例1と同装置、同試料作製方法、同観察条件で該試料表面SEM観察を行ったところ、任意の50視野において特定クラックは存在せず、極めて緻密な酸化層であることが判明した。さらに実施例1と同装置、同試料作製方法、同観察条件で該試料酸化物層の断面TEM観察を行ったところ、窒化珪素界面と酸化物層との界面近傍に約40nmの厚さの空隙非存在領域が存在することが判明した。

#### 【0040】

##### 比較例1及び2

長さ50.8mm、幅50.8mm、厚さ0.635mmの板状で、表面粗さRaが0.05 $\mu$ m以下である窒化アルミニウム基板 (株式会社トクヤマ製SH15) を内径75mm、長さ1100mmのムライトセラミックスを炉心管とする高温雰囲気炉 (株式外会



社モトヤマ製スーパーバーン改造型)内に導入し、流速2(1/分)のdry-air流通下で1200℃まで昇温した(昇温速度:3.3℃/分)。基板付近温度が1200℃に達したのを確認してからそのまま1時間保持して窒化アルミニウム基板の表面を酸化した。酸化終了後室温まで冷却し(降温速度3.3℃/分)、表面酸化窒化アルミニウム基板を得た(比較例1)。また、保持時間を10時間に変更する以外は全て比較例1と同じ条件で酸化し、表面酸化窒化アルミニウム基板を得た(比較例2)。

#### 【0041】

得られた表面酸化窒化アルミニウム基板(試料)について、実施例1と同様にX線回折(XRD)、走査型電子顕微鏡(SEM)及び透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて分析を行った。その結果、XRD測定の間折パターンから何れの試料の酸化物層とも $\alpha$ -アルミナであることが確認された。また、酸化物層の厚さは比較例1の試料が平均で1500nmであり、比較例2の試料が平均で18000nmであった。また、比較例1の試料のSEMによる表面観察結果を図11(写真)および図12(図11のイラスト)に、比較例2の試料のSEMによる表面観察結果を図13(写真)および図14(図13のイラスト)に示す。また、図11および図13に示される様に、両試料の酸化物層表面には隆起による筋状の模様他に特定クラックが観察された。因みにSEM写真に基づいて各試料の酸化物層表面に存在するクラックについて最も大きな $w/l$ を示すクラックユニットにおける $w$ 、 $l$ 及び $w/l$ は、比較例1の試料では $w=120\text{nm}$ 、 $l=880\text{nm}$ 、 $w/l=0.14$ であり、比較例2の試料では $w=140\text{nm}$ 、 $l=760\text{nm}$ 、 $w/l=0.18$ であった。また、任意の視野(半径30000nmの視野)50箇所について同様の観察をしたところ、比較例1については合計35個、比較例2については合計38個の特定クラックが観測された。また、比較例1の試料のTEMによる表面観察結果を図15(写真)および図16(図15のイラスト)に、比較例2の試料のTEMによる表面観察結果を図17(写真)および図18(図17のイラスト)に示す。図15及び17に示される様に、何れの酸化物層には楕円状の気泡(若しくは空隙)が観測された。そして、実施例1及び2とは異なり、何れの試料においても気泡は酸化物層の下地との界面近傍にも確認された。

#### 【0042】

##### 比較例3

長さ50.8mm、幅50.8mm、厚さ0.635mmの板状で、表面粗さ $R_a$ が0.05 $\mu\text{m}$ 以下である窒化アルミニウム基板(株式会社トクヤマ製SH15)を内径75mm、長さ1100mmのムライトセラミックスを炉心管とする高温雰囲気炉(株式会社モトヤマ製スーパーバーン改造型)内に導入し、流速2(1/分)の窒素ガス(純度99.99995%、露点-80℃)、窒素流通下で1200℃まで昇温した(昇温速度:3.3℃/分)。基板付近温度が1200℃に達したのを確認してから窒素ガスの流通を停止し、代わりに酸素ガス(純度99.999%、露点-80℃)を流速1(1/分)で流通させ、そのまま1時間保持して窒化アルミニウム基板の表面を酸化した。酸化終了後室温まで冷却し、本発明の表面酸化窒化アルミニウム基板を得た(降温速度3.3℃/分)。

#### 【0043】

昇温開始と同時に炉から排出されるガスをガスクロマトグラフ(島津製作所製パーソナルガスクロマトグラフGC-8A)に導入し、ガス成分を経時的に分析した。昇温時には窒素の他、微量の酸素及び水が検出された。別途作成した検量線を用いて、基板温度が300℃に達したときに排出されたガス中の酸素及び水の量を定量したところ酸素及び水の濃度は、酸素が1.2mmol/ $\text{m}^3$ (0.0027vol.%)であり、水が1.0mmol/ $\text{m}^3$ (0.0022vol.%)であった。両方の和が0.5mmol/ $\text{m}^3$ を超えたことで酸化物層の下地との界面近傍に気泡(若しくは空隙)が発生したものと考えられる。また、酸素を流通させ始めてから10分経過したところで排ガスを分析したところ、流通ガスである酸素の他、反応過程で生成したと考えられる窒素が検出された。窒素のピークは酸素流通開始後が最も高く、温度保持時間が経過するにつれてやや減少した。

## 【0044】

得られた表面酸化窒化アルミニウム基板（試料）について、実施例1と同様にX線回折（XRD）、走査型電子顕微鏡（SEM）及び透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて分析を行った。その結果、XRD測定の結果から何れの試料の酸化物層とも $\alpha$ -アルミナであることが確認された。また、試料表面SEM観察を行ったところ、特定クラックは存在せず、極めて緻密な酸化物層であることが判明した。さらに酸化物層の断面TEM観察を行ったところ、酸化物層全体にわたり空隙若しくは気泡が存在することが確認された。

## 【0045】

## 応用例1

実施例1で得た表面酸化窒化アルミニウム基板上に銅厚膜メタライズ（長さ2mm×幅2mm×厚さ20 $\mu$ m）を施した。メタライズ層上にリード線をPb-Snはんだで接合し、このリード線を垂直に引っ張ることにより剥離試験を行なった。なお、メタライズ層が剥離したときの引っ張り強度を剥離強度とした。5点について測定したところ、全ての点において剥離強度は5kg/mm<sup>2</sup>以上の高強度であった。また、剥離モードは窒化アルミニウム内部破壊であった。

## 【0046】

## 応用比較例1

比較例1で得た表面酸化窒化アルミニウム基板について応用例1と同様の剥離試験を行なったところ、5点の平均剥離強度は2kg/mm<sup>2</sup>であった。また、剥離モードは、はんだ-酸化物層間又は銅膜-銅膜間であった。

## 【0047】

## 応用比較例2

比較例2で得た表面酸化窒化アルミニウム基板について応用例1と同様の剥離試験を行なったところ、5点の平均剥離強度は4kg/mm<sup>2</sup>であった。また、剥離モードは銅膜-酸化物層間又は窒化アルミニウム-酸化物層間であった。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0048】

【図1】本図は、酸素ガス雰囲気中で窒化アルミニウム基板を加熱したときの反応率及びDTAの変化パターンを示すグラフである。

【図2】本図は、特定クラックを説明するための図である。

【図3】本図は、実施例1で得られた表面に酸化物層を有する窒化アルミニウム基板の酸化物層の表面のSEM写真である。

【図4】本図は、図3のSEM写真のスケッチである。

【図5】本図は、実施例1で得られた表面に酸化物層を有する窒化アルミニウム基板の酸化物層の断面のTEM写真である。

【図6】本図は、図5のTEM写真のスケッチである。

【図7】本図は、実施例2で得られた表面に酸化物層を有する窒化アルミニウム基板の酸化物層の表面のSEM写真である。

【図8】本図は、図7のSEM写真のスケッチである。

【図9】本図は、実施例2で得られた表面に酸化物層を有する窒化アルミニウム基板の酸化物層の断面のTEM写真である。

【図10】本図は、図9のTEM写真のスケッチである。

【図11】本図は、比較例1で得られた表面に酸化物層を有する窒化アルミニウム基板の酸化物層の表面のSEM写真である。

【図12】本図は、図11のSEM写真のスケッチである。

【図13】本図は、比較例2で得られた表面に酸化物層を有する窒化アルミニウム基板の酸化物層の表面のSEM写真である。

【図14】本図は、図13のSEM写真のスケッチである。

【図15】本図は、比較例1で得られた表面に酸化物層を有する窒化アルミニウム基



板の酸化物層の断面のTEM写真である。

【図16】本図は、図15のTEM写真のスケッチである。

【図17】本図は、比較例2で得られた表面に酸化物層を有する窒化アルミニウム基板の酸化物層の表面のTEM写真である。

【図18】本図は、図17のTEM写真のスケッチである。

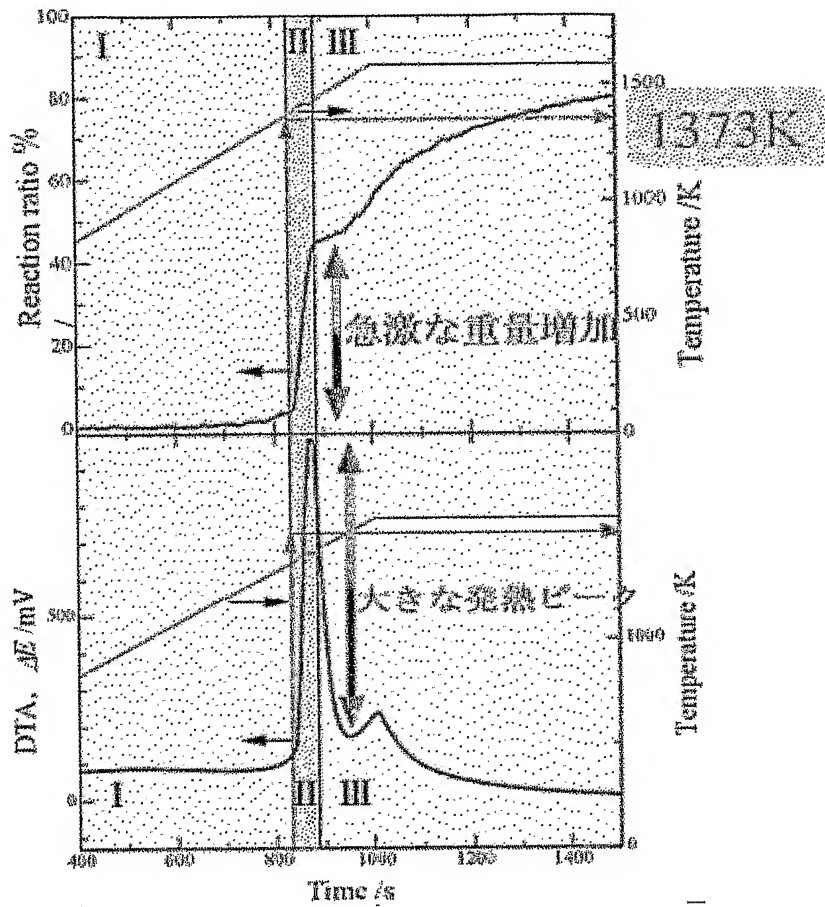
【符号の説明】

【0049】

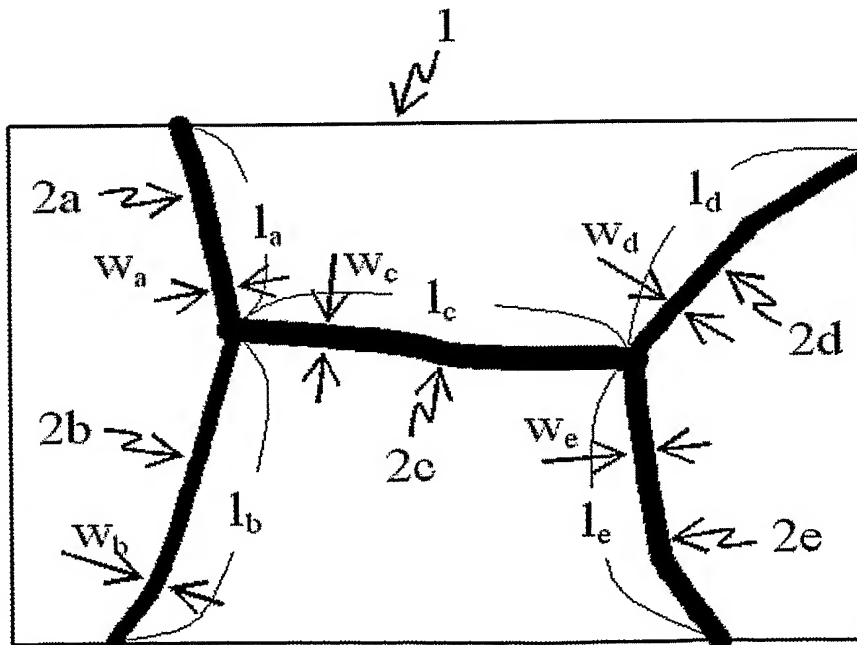
- 1・・・分岐を有するクラック
- 2a～2e・・・クラックユニット
- 1a～1e・・・各クラックユニットの長さ
- wa～we・・・各クラックユニットの最大幅

【書類名】 図面

【図 1】



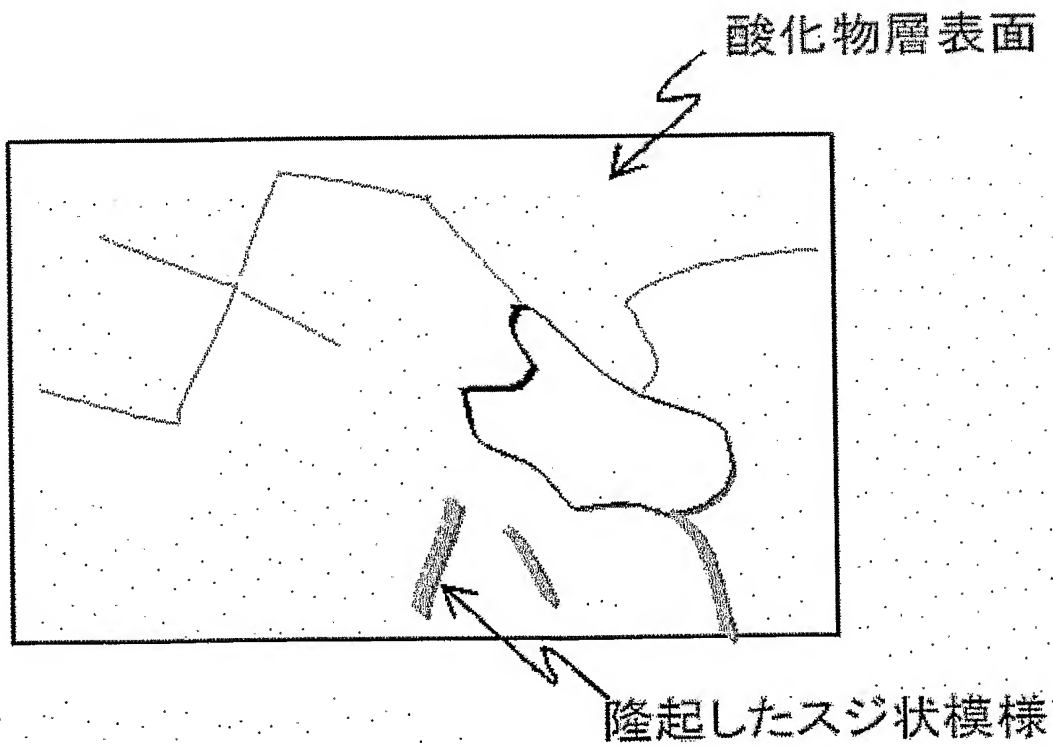
【図 2】



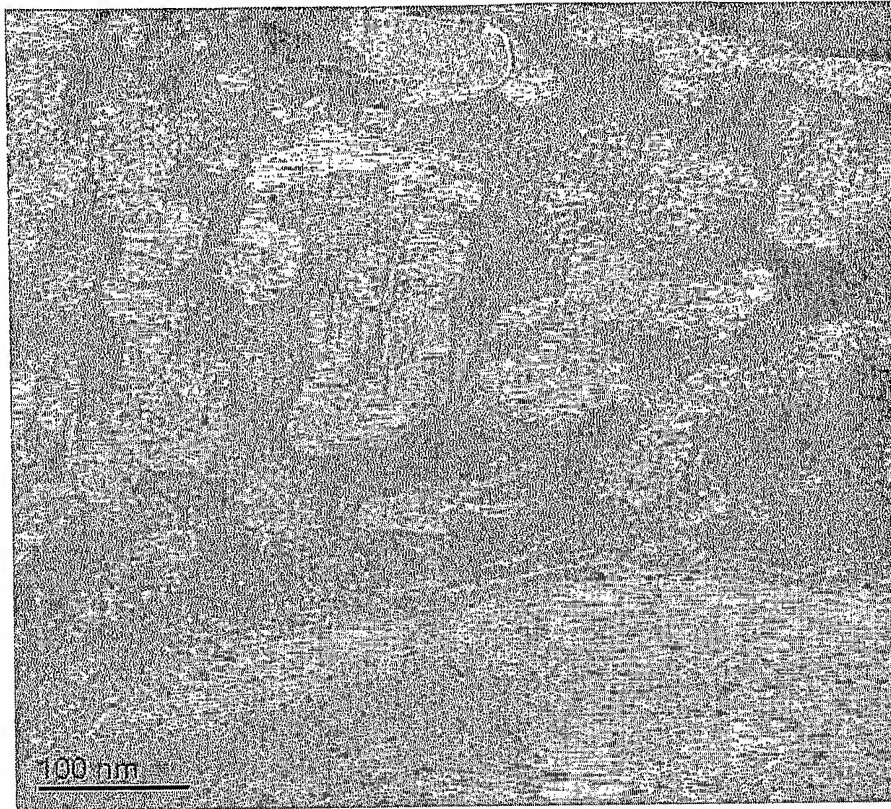
【図 3】



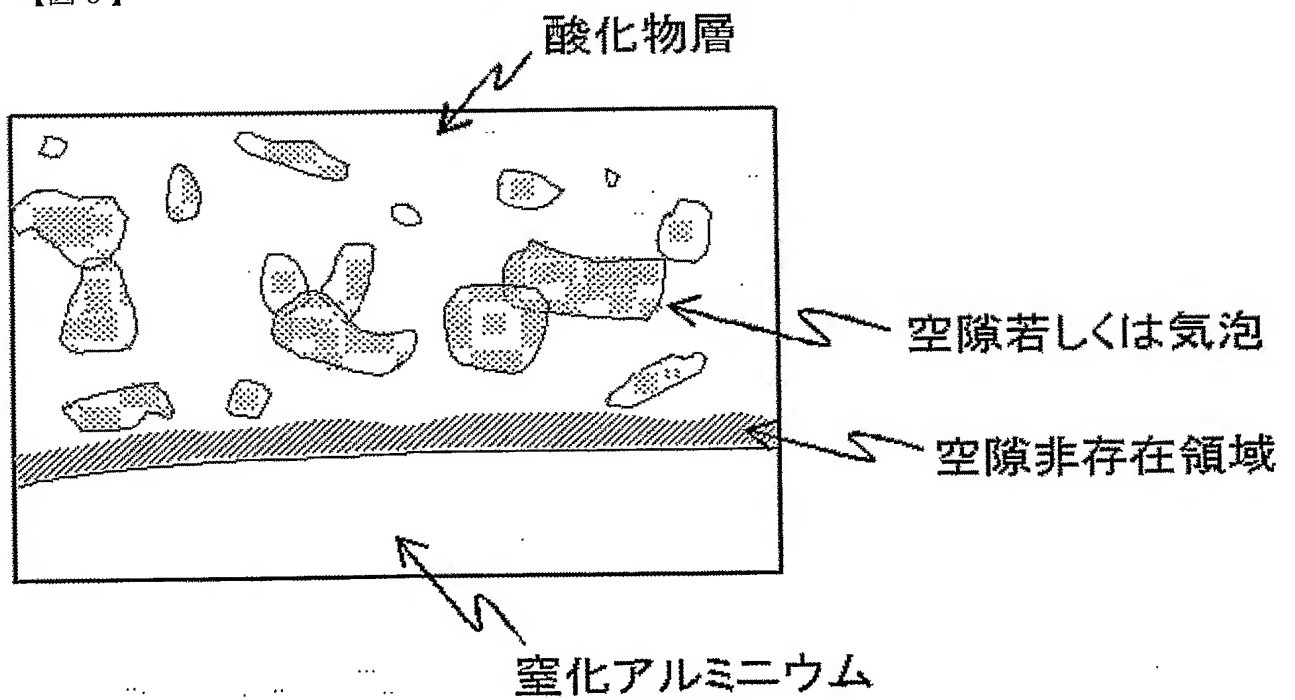
【図 4】



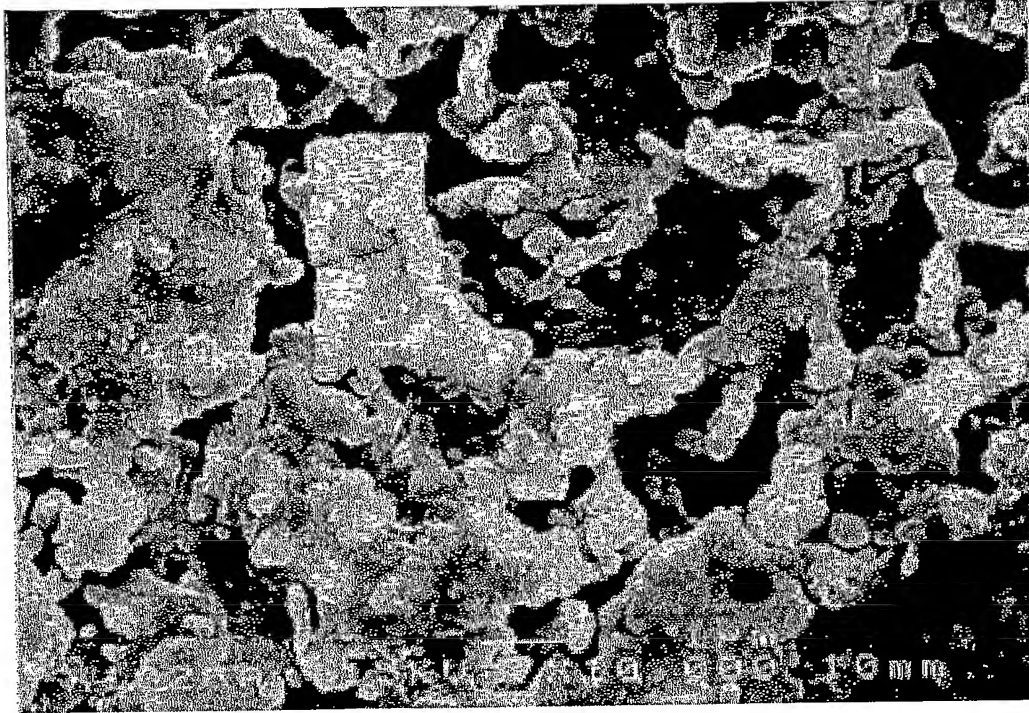
【図 5】



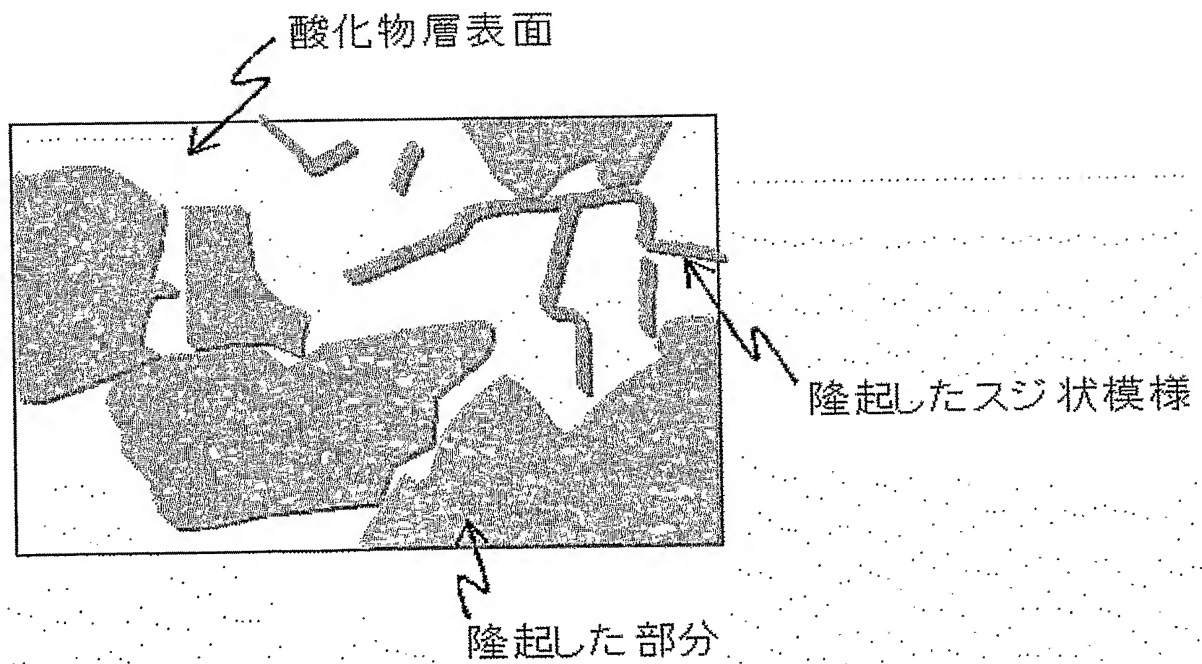
【図 6】



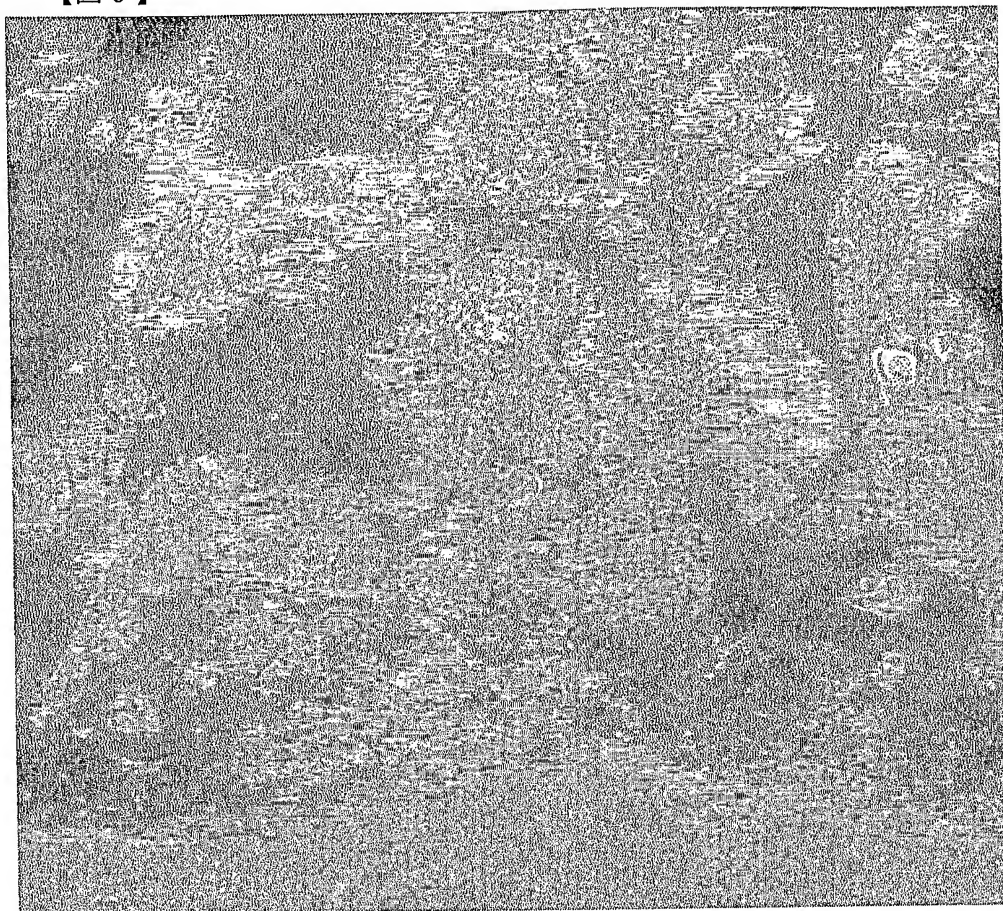
【図 7】



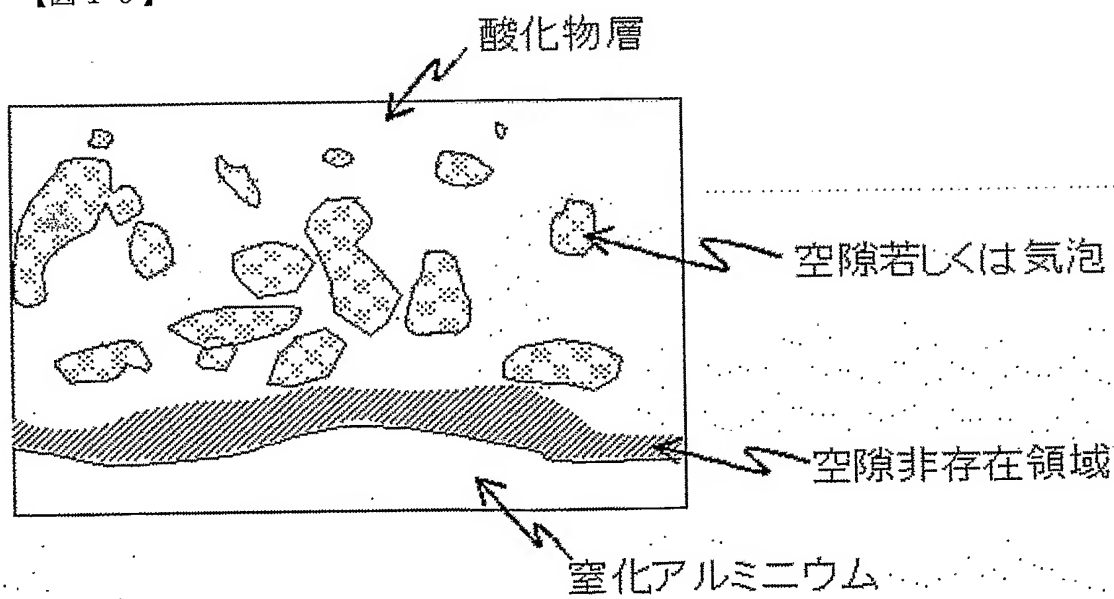
【図 8】



【図 9】

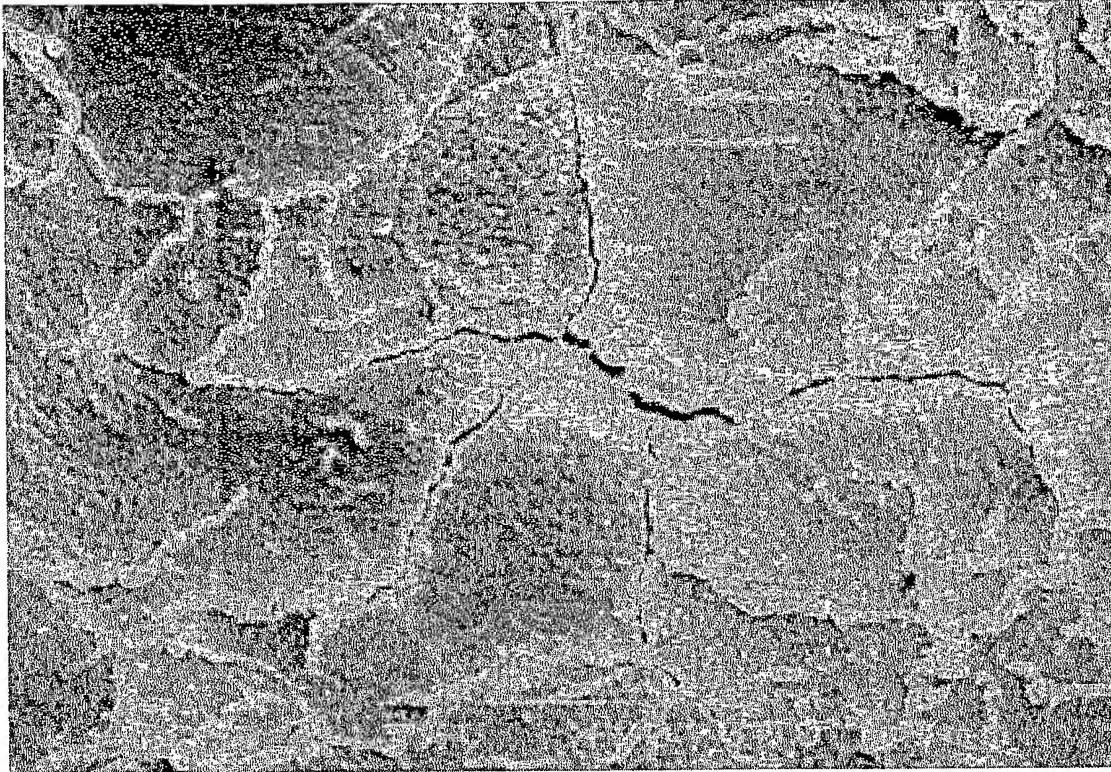


【図 10】

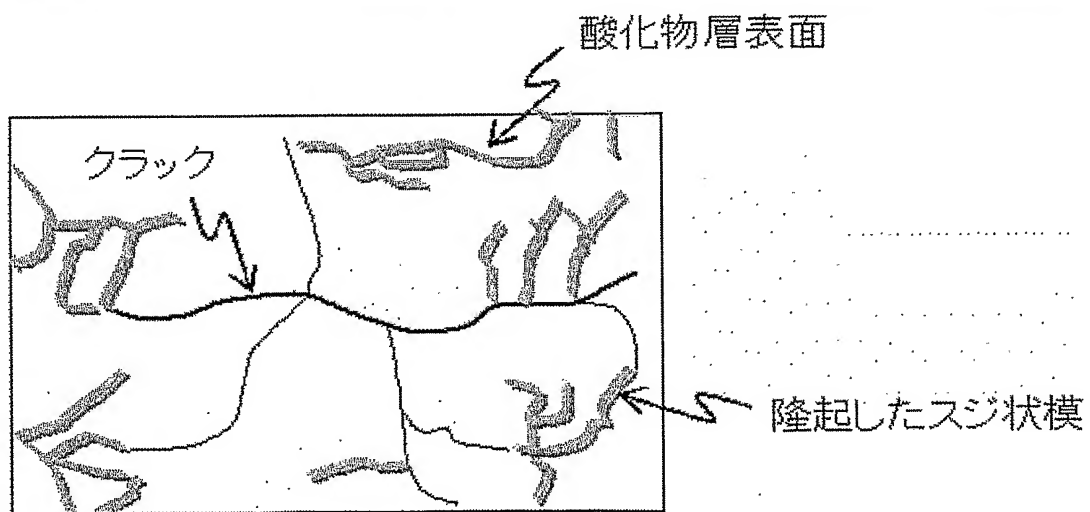




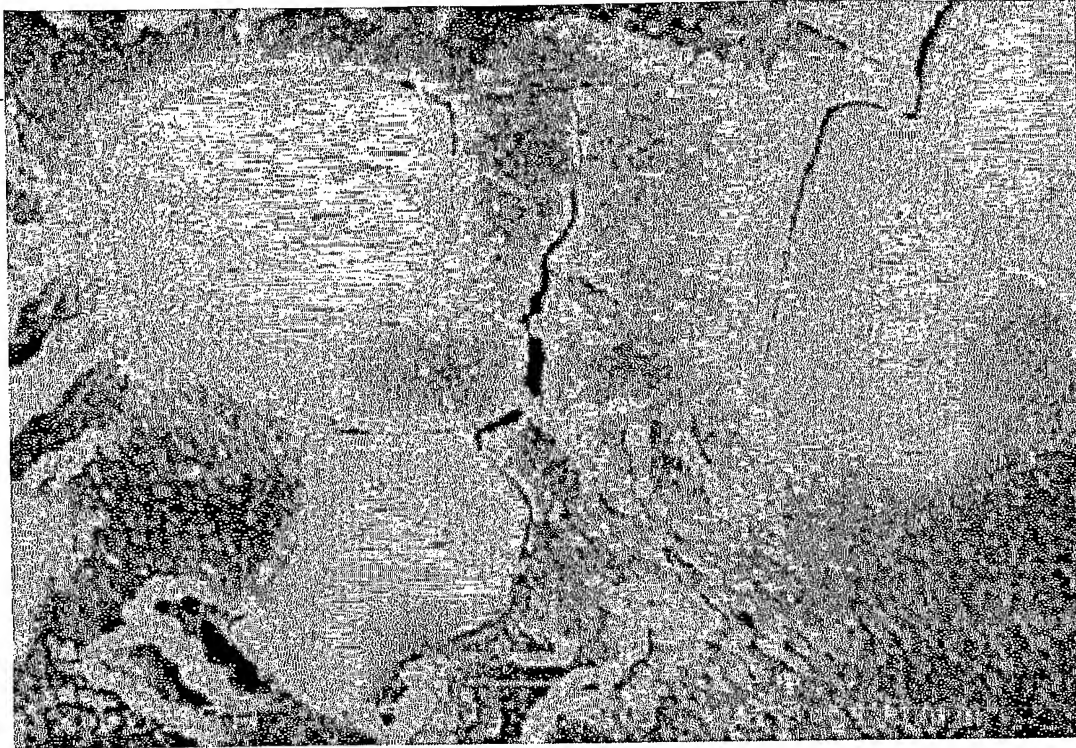
【図 1 1】



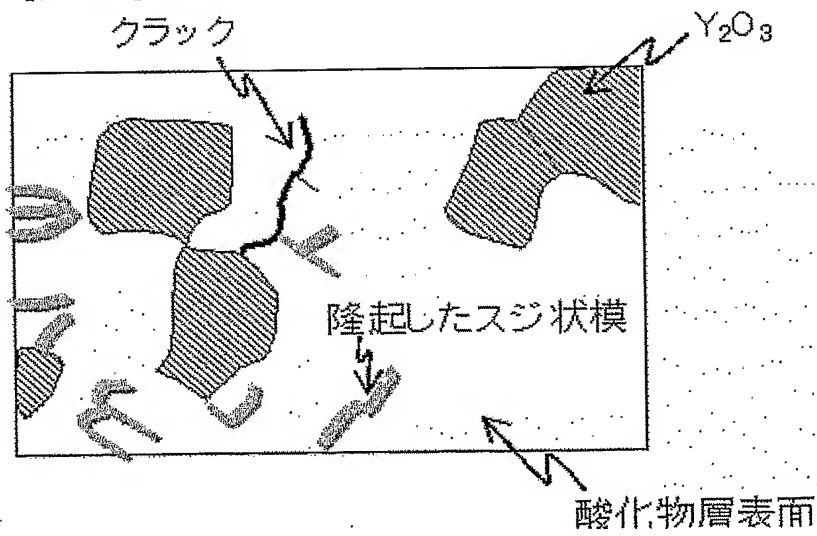
【図 1 2】



【図 13】

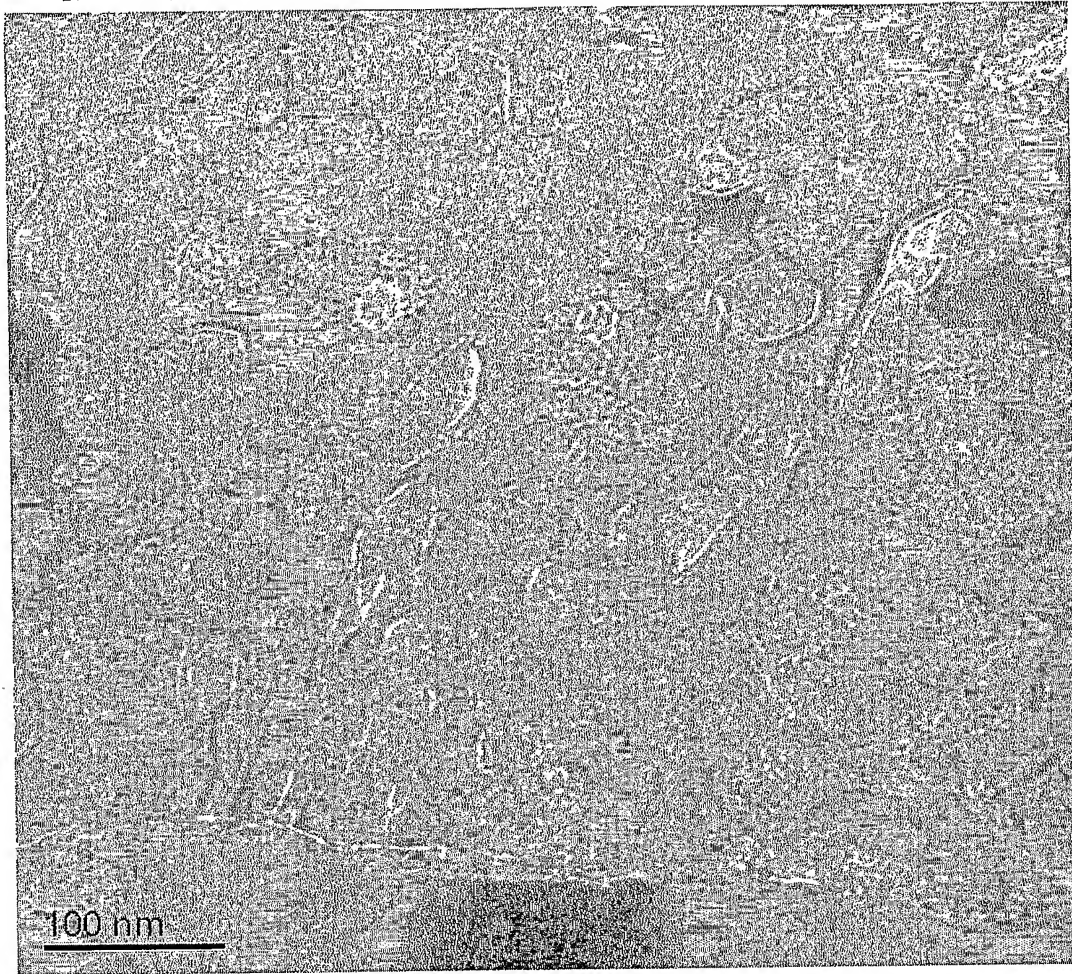


【図 14】

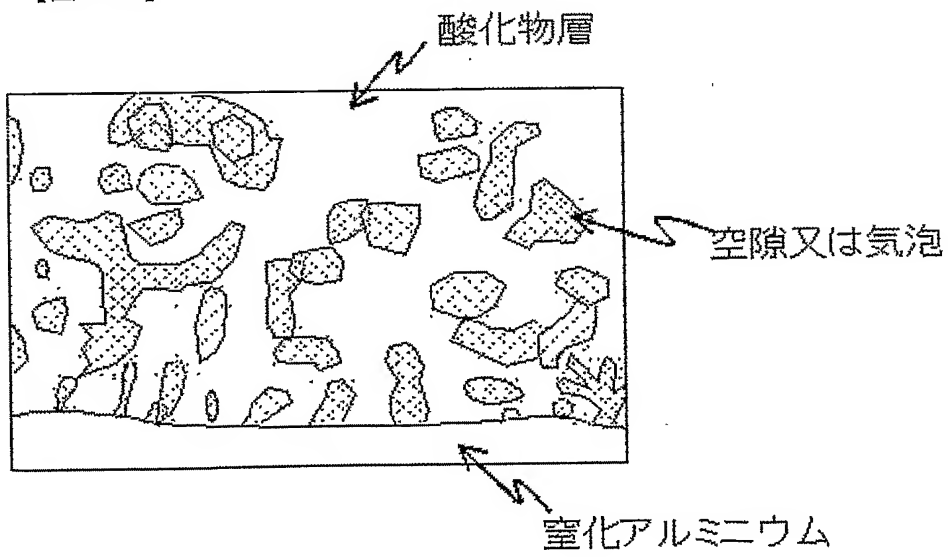




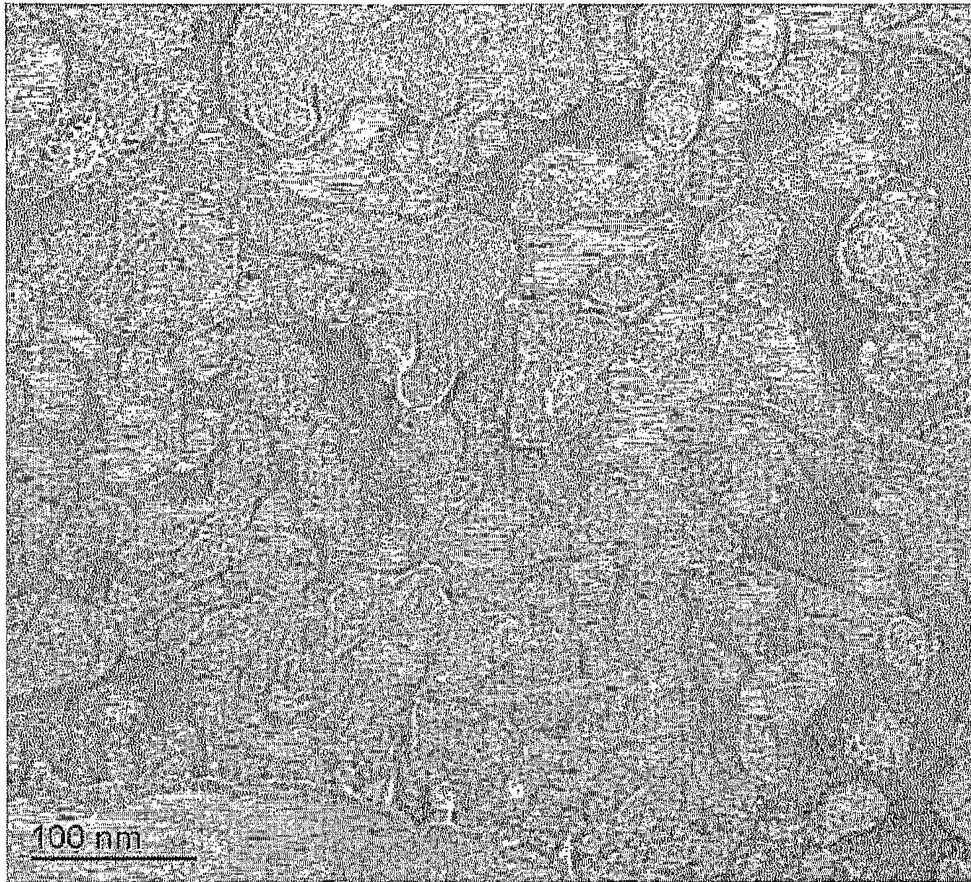
【図 15】



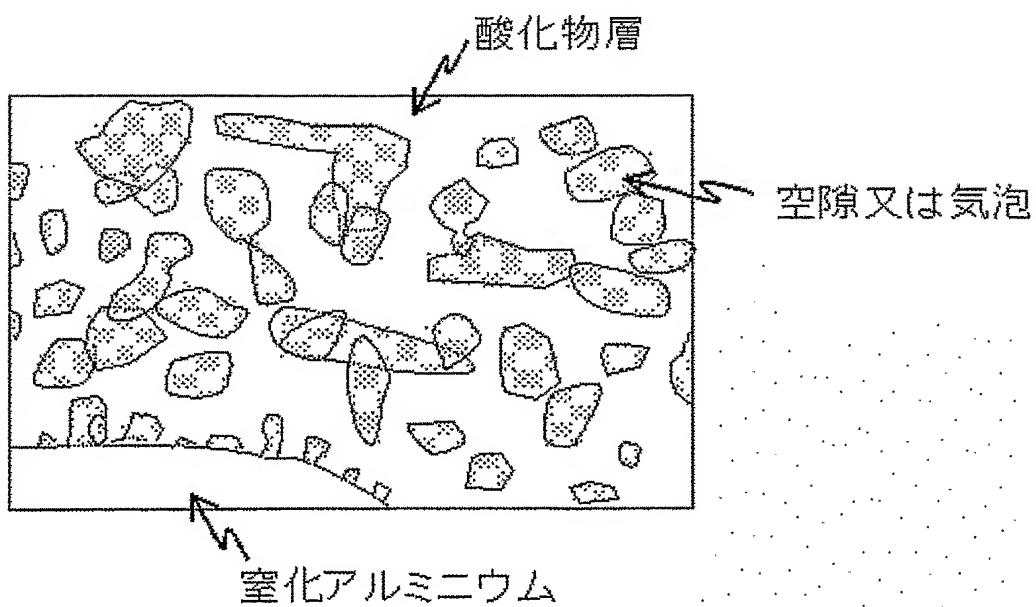
【図 16】



【図 17】



【図 18】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 窒化アルミニウム等の非酸化物セラミックスの表面に高品質な酸化膜を形成し、高性能化・高機能化された非酸化物セラミックスを提供する。

【解決手段】 窒化アルミニウム等の非酸化物セラミックスを、 $1\text{ m}^3$  に含まれる酸素分子や水蒸気等の酸化性ガスの合計モル数が $0.5\text{ mmol}$ 以下である雰囲気中で当該非酸化物セラミックスの酸化開始温度より $300^\circ\text{C}$ 低い温度以上の温度に加熱した後に酸素ガスと接触させることにより、幅の大きなクラックの発生や界面近傍に気泡が残存することを防止して該非酸化物セラミックスの表面に酸化物層を形成する。

【選択図】 なし

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 4 - 0 1 5 8 8 2
受付番号	5 0 4 0 0 1 1 4 9 5 7
書類名	特許願
担当官	土井 恵子 4 2 6 4
作成日	平成 1 6 年 3 月 1 6 日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

【提出日】	平成16年 1月23日
【特許出願人】	申請人
【識別番号】	000003182
【住所又は居所】	山口県周南市御影町 1 番 1 号
【氏名又は名称】	株式会社トクヤマ
【特許出願人】	
【識別番号】	899000013
【住所又は居所】	東京都目黒区大岡山 2 - 1 2 - 1
【氏名又は名称】	財団法人理工学振興会

特願 2 0 0 4 - 0 1 5 8 8 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 3 1 8 2 ]

1. 変更年月日	2 0 0 3 年 4 月 2 3 日
[変更理由]	住所変更
住 所	山口県周南市御影町 1 番 1 号
氏 名	株式会社トクヤマ

特願 2 0 0 4 - 0 1 5 8 8 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 8 9 9 0 0 0 0 1 3 ]

1. 変更年月日

1 9 9 9 年 9 月 1 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都目黒区大岡山 2 - 1 2 - 1

氏 名

財団法人理工学振興会